

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年 1 2 月 2 6 日  
Date of Application:

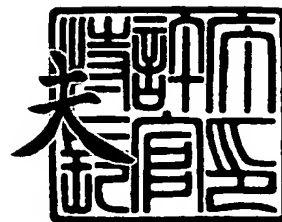
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 3 7 7 7 0 1  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 2 - 3 7 7 7 0 1 ]

出 願 人                      ポリプラスチック株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 2 月 2 2 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 1 0 6 4 5 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 102PP026

【提出日】 平成14年12月26日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士市宮島 9 7 3 番地 ポリプラスチックス株式  
会社内

【氏名】 蔡 漢龍

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士市宮島 9 7 3 番地 ポリプラスチックス株式  
会社内

【氏名】 長谷 寛之

【特許出願人】

【識別番号】 390006323

【氏名又は名称】 ポリプラスチックス株式会社

【代理人】

【識別番号】 100063897

【弁理士】

【氏名又は名称】 古谷 馨

【電話番号】 03(3663)7808

【選任した代理人】

【識別番号】 100076680

【弁理士】

【氏名又は名称】 溝部 孝彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100087642

【弁理士】

【氏名又は名称】 古谷 聡

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100091845

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 持田 信二

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100098408

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 義経 和昌

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010685

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリオキシメチレン樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリオキシメチレン樹脂に対し、(a) 立体障害性フェノール系酸化防止剤 0.01～3.0 重量% (組成物中。以下同じ)、(b) アルカリ土類金属の酸化物及びカルボン酸塩から選ばれる化合物 0.01～1.0 重量% 及び (c) プロピレングリコール、トリメチロールプロパン及びペンタエリスリトールから選ばれる多価アルコールと高級脂肪酸 ( $C_8 \sim C_{29}$ ) とのエステル 0.01～1.0 重量% を配合してなるポリオキシメチレン樹脂組成物。

【請求項 2】 エステル (c) が、プロピレングリコールのモノ脂肪酸エステルである請求項 1 記載のポリオキシメチレン樹脂組成物。

【請求項 3】 エステル (c) が、多価アルコールの水酸基の 60 モル% 以上がエステル化されたものである請求項 1 記載のポリオキシメチレン樹脂組成物。

【請求項 4】 更に (d) 高級脂肪酸ビスアミド化合物を 0.01～1.0 重量% 配合してなる請求項 1～3 の何れか 1 項に記載のポリオキシメチレン樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、熱安定性や成形特性(離型性、成形サイクル)に優れると共に、特に成形機内溶融滞留時などにおける変色が改善されたポリオキシメチレン樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ポリオキシメチレンは、ホルムアルデヒド又はその環状オリゴマーであるトリオキサンの重合、或いはトリオキサンと環状エーテル・環状ホルマール等のモノマーとの共重合によって製造され、その末端が安定化处理されたのち酸化防止剤及びその他の熱安定剤が添加されて分解の防止が図られている。ポリオキシメチレンに添加される酸化防止剤としては、立体障害性フェノール化合物又は立体障害性アミン化合物が、その他の熱安定剤としては、ポリアミド、尿素誘導体、

アミジン化合物、アルカリ又はアルカリ土類金属の水酸化物等が提案されている。

#### 【0003】

これらの酸化防止剤や熱安定剤の配合されたポリオキシメチレン樹脂組成物は、基本的には優れた熱安定性や諸特性を有するものであり、一般的な成形加工等においては実質的に問題無く利用されている。

#### 【0004】

このように、従来から知られ市販されてきたポリオキシメチレン樹脂組成物は優れた諸特性を有するものであるが、過酷な成形条件、例えばより高温で熔融して成形する場合や成形機シリンダー内で長時間滞留された場合等においては、成形機のシリンダーの中で熱や酸素の影響を受けてポリオキシメチレン樹脂の分解が生じ、ホルムアルデヒドが発生して労働（衛生）環境を悪化させたり、その反応によってポリオキシメチレン樹脂からなる成形品に黄色の変色が生じて商品価値を損なうことがあり、熱安定性が一層改善され、変色傾向が極力抑えられた材料の開発が望まれていた。

#### 【0005】

このような目的で、オキシメチレン共重合体に、多価アルコールと特定炭素数の高級脂肪酸とから誘導される多価アルコール脂肪酸エステルと、特定炭素数の脂肪酸のアルカリ土類金属塩とを配合した組成物が知られている（特許文献1参照）。

#### 【0006】

また、ポリオキシメチレンに、立体障害性フェノール系酸化防止剤と、多価アルコールのモノ脂肪酸エステルと亜燐酸とのエステルのアルカリ金属塩及び／又はアルカリ土類金属塩とを配合することも知られている（特許文献2参照）。

#### 【0007】

##### 【特許文献1】

特開平4-63857号公報

##### 【特許文献2】

特開平11-60893号公報

## 【0008】

## 【発明が解決しようとする課題】

上記の文献に開示された組成物によれば、熱安定性や滞留変色の問題はかなり改善されることが期待される。

## 【0009】

しかしながら、本発明者が検討したところ、特許文献1及び特許文献2の組成物では滞留変色の抑制に対して必ずしも十分な効果が得られるわけではなく、例えば、多価アルコール脂肪酸エステルとして特許文献1の実施例で具体的に使用されているグリセリンのモノ脂肪酸エステル或いはソルビタンのモノ脂肪酸エステルを用いた場合でさえ、満足すべき効果は得られなかった。

## 【0010】

本発明は、このような従来技術の課題を解決し、熱安定性が改善され、変色の発生が一段と抑制されたポリオキシメチレン樹脂組成物を提供することを目的とする。

## 【0011】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記の如き問題点を解決すべく、ポリオキシメチレンに含有されるホルムアルデヒド或いはポリオキシメチレンの分解によって生じるホルムアルデヒドの反応により生成すると考えられるホルモースの変色に関して詳細な検討を行った結果、特定の多価アルコールと高級脂肪酸のエステルの構造が変色の抑制に効果があることを見出し、本発明を完成するに至った。

## 【0012】

即ち本発明は、ポリオキシメチレン樹脂に対し、(a) 立体障害性フェノール系酸化防止剤0.01～3.0重量%（組成物中。以下同じ）、(b) アルカリ土類金属の酸化物及びカルボン酸塩から選ばれる化合物0.01～1.0重量%及び(c) プロピレングリコール、トリメチロールプロパン及びペンタエリスリトールから選ばれる多価アルコールと高級脂肪酸(C<sub>8</sub>～C<sub>29</sub>)とのエステル0.01～1.0重量%を配合してなるポリオキシメチレン樹脂組成物である。

## 【0013】

**【発明の実施の形態】**

以下本発明についての詳細な説明を行う。本発明に用いるポリオキシメチレンとは、オキシメチレン基 ( $-\text{CH}_2\text{O}-$ ) を主たる構成単位とする高分子化合物で、ポリオキシメチレンホモポリマー、オキシメチレン基以外に他の構成単位を少量含有するコポリマー、ターポリマー、ブロックコポリマーの何れにてもよく、又、分子が線状のみならず分岐、架橋構造を有するものであってもよい。又、その重合度等に関しても特に制限はない。

**【0014】**

次に本発明において使用される(a) 立体障害性フェノール系酸化防止剤としては、2,2'-メチレンビス(4メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、1,6-ヘキサンジオールビス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリエチレングリコールビス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、*n*-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-ブチルフェノール)プロピオネート、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(6-*t*-ブチル-3-メチルフェノール)、ジステアрил-3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、2-*t*-ブチル-6-(3-*t*-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナマミド)等が挙げられる。本発明において添加配合される(a) 立体障害性フェノール系酸化防止剤の量は、ポリオキシメチレン樹脂組成物中の割合として0.01~3.0重量%、好ましくは0.05~0.5重量%である。この添加量が、過少の場合は十分な効果が得られず、又、過大の場合には、熱安定性の効果が飽和に達し、むしろ変色傾向が生じ好ましくない。

**【0015】**

次に、本発明において使用される(b) アルカリ土類金属の酸化物及びカルボン

酸塩としては、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、ステアリン酸カルシウム、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム等が挙げられる。本発明において添加配合される(b) アルカリ土類金属の酸化物及びカルボン酸塩の量は、ポリオキシメチレン樹脂組成物中の割合として0.01~1.0重量%、好ましくは0.02~0.20重量%である。

#### 【0016】

本発明は、上記のようにポリオキシメチレン樹脂に(a) 立体障害性フェノール系酸化防止剤と(b) アルカリ土類金属の酸化物及びカルボン酸塩から選ばれる化合物を配合した組成物に、さらに(c) 特定の多価アルコール脂肪酸エステルを配合したことを特徴とするものであり、これにより本発明の目的である溶融滞留時などにおけるポリオキシメチレン樹脂の変色が極めて顕著に改善され、また熱安定性も向上する。

#### 【0017】

本発明においてかかる目的で使用する特定の多価アルコール脂肪酸エステルとは、(c) プロピレングリコール、トリメチロールプロパン及びペンタエリスリトールから選ばれる多価アルコールと高級脂肪酸(C<sub>8</sub>~C<sub>29</sub>)とのエステルであり、一般的に知られた多くの脂肪酸エステル、即ち1価アルコールの脂肪酸エステル及び多価アルコールの脂肪酸エステルの中で、これらの特定の多価アルコール脂肪酸エステルが選択的に顕著な効果を示す。中でも、プロピレングリコールのモノ脂肪酸エステルは、溶融滞留時等の変色防止に顕著な効果を有するのみならず、成形時の離型性に対しても極めて優れた効果を示し、特に好ましいものである。

#### 【0018】

また、溶融滞留時等の変色防止の面では、エステルを構成するアルコール成分であるプロピレングリコール、トリメチロールプロパン及びペンタエリスリトールの水酸基の60モル%以上が脂肪酸との反応によってエステル化されたものが特に顕著な効果を示すため好ましい。エステルを構成する脂肪酸としては、例えばペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、ナノ



デシル酸、アラキジン酸、ヘンイコサン酸、ベヘン酸、トリコサン酸、リグノセリン酸、ペンタコサン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、ナノコサン酸、メリシン酸などの飽和脂肪酸やオレイン酸、リノール酸、リシノール酸などの不飽和脂肪酸が挙げられる。

#### 【0019】

本発明において使用するかかる(c)成分の添加量は、ポリオキシメチレン樹脂組成物中の割合として0.01~1.0重量%であり、好ましくは0.05~0.5重量%である。この添加量が過少の場合は変色防止に対して十分な効果が得られず、又、過大の場合には、成形性や熱安定性を損ねる場合があり好ましくない。

#### 【0020】

本発明においては、上記の如き構成成分からなるポリオキシメチレン樹脂組成物に、さらに(d)高級脂肪酸ビスアミド化合物（例えばエチレンビスステアリン酸アמיד）を0.01~1.0重量%配合するのも好ましく、これにより成形性、離型性が更に優れたものになる。

#### 【0021】

又、本発明のポリオキシメチレン樹脂組成物には、更に公知の各種添加剤を配合し得る。例えば、窒素含有化合物、各種の着色剤、摺動性改良剤、離型剤、核剤、帯電防止剤、耐候（光）安定剤、その他の界面活性剤、各種ポリマー等である。また、本発明の目的を大きく損なわない範囲であるならば、公知の無機、有機、金属等の繊維状、板状、粉粒状等の充填剤を1種または2種以上複合させて配合することも可能である。このような無機充填剤の例としては、ガラス繊維、チタン酸カリウム繊維、ガラスビーズ、タルク、マイカ、白マイカ、ウォラストナイト、等が挙げられるが、何等これらに限定されるものではない。

#### 【0022】

本発明のポリオキシメチレン樹脂組成物の調製は、従来の樹脂組成物調製法として一般に用いられる公知の方法により容易に調製される。例えば、各成分を混合後、一軸または、二軸の押出機により、練り込み押出してペレットを調製する方法、一旦組成の異なるペレットを調製し、そのペレットを所定量混合（希釈）して成形に供し、成形後に目的組成の成形品を得る方法、成形機に各成分の1ま

たは 2 以上を直接仕込む方法等、何れも使用できる。又、かかる組成物の調製において、基体であるポリオキシメチレン樹脂の一部または全部を粉碎し、これをその他の成分を混合した後、押出等を行うことは、添加物の分散性を良くする上で好ましい方法である。

### 【 0 0 2 3 】

#### 【実施例】

以下、実施例により、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。尚、以下の例に示した評価の方法は次の通りである。

### 【 0 0 2 4 】

#### 〈熔融滞留後の変色度〉

実施例及び比較例において調製したポリオキシメチレン樹脂組成物から、次に示す 2 つの成形条件で、寸法 70×50×3(mm) の平板を各々成形し、各成形品の色相(L、a、b)を日本電色工業(株)製 Z 300 A カラーセンサーで測定した。

### 【 0 0 2 5 】

#### (共通成形条件)

射出成形機：東芝 IS80EPN

シリンダー温度：210℃(フィード部からノズルまで)

金型温度：92℃

射出速度：1m/m

### 【 0 0 2 6 】

#### (可変成形条件)

成形条件 1：シリンダー内への熔融樹脂の滞留をさせずに、40秒の成形サイクルで成形。

成形条件 2：シリンダー内に熔融樹脂を 30 分間滞留させた後、成形。

熔融滞留後の変色度(ΔE)は、次の式を用いて計算した。

$$\Delta E = \{(L_1 - L_0)^2 + (a_1 - a_0)^2 + (b_1 - b_0)^2\}^{1/2}$$

ここで、 $L_1$ 、 $a_1$ 、 $b_1$  は成形条件 2 (熔融滞留 30 分後) による成形品の色相を示し、 $L_0$ 、 $a_0$ 、 $b_0$  は成形条件 1 による成形品の色相を示す。

実施例 1 ～ 9

ポリオキシメチレン共重合体(ポリプラスチックス(株)製、ジュラコン(登録商標) M90)に、表1に示した(a) 立体障害性フェノール系酸化防止剤、(b) アルカリ土類金属化合物及び(c) 特定の多価アルコール脂肪酸エステル等を表1に示した割合で添加混合し、二軸押出機にて200℃の樹脂温度で押出しを行ない、ペレット状の組成物を得て上記評価を行った。結果を表1に示す。

#### 【0027】

なお、多価アルコール脂肪酸エステルとしてプロピレングリコールモノ脂肪酸エステルを用いた組成物は、その成形において特に優れた離型性を示した。

#### 比較例 1～5

比較のため、表2に示すように、本願で規定する特定の多価アルコール脂肪酸エステル(c) を配合しない場合、本願で規定する特定の多価アルコール脂肪酸エステル(c) とは異なる脂肪酸エステルを添加した場合等について、上記実施例と同様にしてペレット状の組成物を調製し、上記評価を行った。結果を表2に示す。

#### 【0028】

尚、多価アルコール脂肪酸エステルを添加しない場合、或は一価アルコール脂肪酸エステルを添加した場合についても同様に組成物を調製したが、成形時の離型性等が劣り、成形サイクルの面では芳しくないものであった。

#### 【0029】

実施例及び比較例において使用した(a) 立体障害性フェノール系酸化防止剤、(b) アルカリ土類金属の酸化物及びカルボン酸塩、(c) 特定の多価アルコール脂肪酸エステル、(c') 比較例として用いた脂肪酸エステル等は以下の通りである。

##### ・(a) 立体障害性フェノール系酸化防止剤

a ; トリエチレングリコールビス〔3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート〕

##### ・(b) アルカリ土類金属の酸化物及びカルボン酸塩

b-1 ; 酸化マグネシウム

b-2 ; 12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム

- ・ (c) 本発明で規定する特定の多価アルコール脂肪酸エステル
  - c-1; プロピレングリコールジステアレート
  - c-2; トリメチロールプロパンジステアレート
  - c-3; トリメチロールプロパントリステアレート
  - c-4; ペンタエリスリトールジステアレート
  - c-5; ペンタエリスリトールトリステアレート
  - c-6; ペンタエリスリトールテトラステアレート
  - c-7; プロピレングリコールモノステアレート
- ・ (c') 本発明の規定に該当しない脂肪酸エステル
  - c'-1; グリセリンモノステアレート
  - c'-2; グリセリンジステアレート
  - c'-3; ソルビタンステアレート
  - c'-4; ソルビタントリステアレート
  - c'-5; エチレングリコールジモンタネート
- ・ (d) 高級脂肪酸ビスアミド化合物
  - d; エチレンビスステアリン酸アמיד
- ・ (e) 窒素含有化合物
  - d; メラミン1モルに対してホルムアルデヒドの仕込みモル数が1.2であって、  
公知の方法で調製されたメラミン-ホルムアルデヒド重縮合物

【0030】

【表 1】

	実施例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
立体障害性フェノール 系酸化防止剤 (重量%)	a 0.30	a 0.30	a 0.30	a 0.30	a 0.30	a 0.30	a 0.30	a 0.30	a 0.30
金属化合物 (重量%)	b-1 0.03	b-1 0.03	b-1 0.03	b-1 0.03	b-1 0.03	b-1 0.03	b-1 0.03	b-1 0.03	b-1 0.03
								b-2 0.01	b-2 0.01
脂肪酸エステル (重量%)	c-1 0.25	c-2 0.25	c-3 0.25	c-4 0.25	c-5 0.25	c-6 0.25	c-7 0.25	c-7 0.05	c-4 0.05
窒素含有化合物 (重量%)	e 0.10	e 0.10	e 0.10	e 0.10	e 0.10	e 0.10	e 0.10	e 0.20	e 0.20
脂肪酸ビスアミド (重量%)								d 0.20	d 0.20
溶融滞留後の変色度	0.26	0.30	0.29	0.57	0.52	0.49	0.46	0.60	0.58

【0031】

【表 2】

	比較例				
	1	2	3	4	5
立体障害性フェノール系酸化防止剤 (重量%)	a 0.30	a 0.30	a 0.30	a 0.30	a 0.30
金属化合物 (重量%)	b-1 0.03	b-1 0.03	b-1 0.03	b-1 0.03	b-1 0.03
脂肪酸エステル (重量%)	c'-1 0.25	c'-2 0.25	c'-3 0.25	c'-4 0.25	c'-5 0.25
窒素含有化合物 (重量%)	e 0.10	e 0.10	e 0.10	e 0.10	e 0.10
脂肪酸ビスアミド (重量%)					
溶融滞留後の変色度	2.39	1.34	5.7	2.43	2.49

【0032】

## 【発明の効果】

以上の説明及び実施例にて明らかな如く、本発明のポリオキシメチレン樹脂組成物は熱安定性が著しく改良され、成形機シリンダー内での溶融滞留において樹脂の組成物の変色度が大幅に改善された、非常に好ましい樹脂組成物である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 熱安定性や成形特性(離型性、成形サイクル)に優れると共に、特に成形機内溶融滞留時などにおける変色が改善されたポリオキシメチレン樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 ポリオキシメチレン樹脂に対し、(a) 立体障害性フェノール系酸化防止剤0.01～3.0重量%(組成物中。以下同じ)、(b) アルカリ土類金属の酸化物及びカルボン酸塩から選ばれる化合物0.01～1.0重量%及び(c) プロピレングリコール、トリメチロールプロパン及びペンタエリスリトールから選ばれる多価アルコールと高級脂肪酸(C<sub>8</sub>～C<sub>29</sub>)とのエステル0.01～1.0重量%を配合する。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 7 7 7 0 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 3 9 0 0 0 6 3 2 3 ]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 1 月 1 8 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号

氏 名

ポリプラスチックス株式会社